

(11)Publication number : 2000-208254

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/10
H05B 33/04
H05B 33/12
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 11-004682

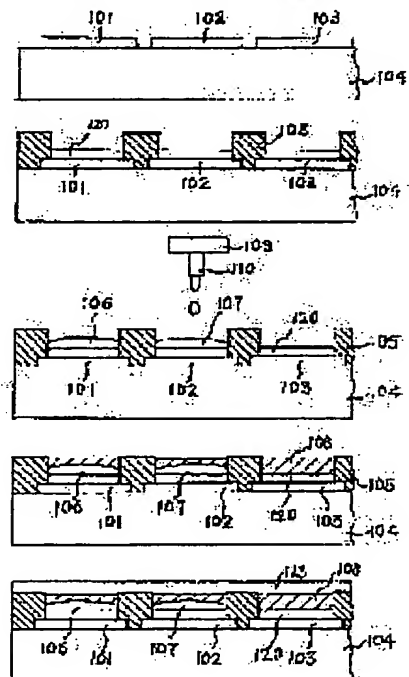
(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 11.01.1999

(72)Inventor : MIYASHITA SATORU
SHIMODA TATSUYA
KIGUCHI HIROSHI
KOBAYASHI HIDEKAZU**(54) MANUFACTURE OF ORGANIC EL ELEMENT AND ORGANIC EL DISPLAY UNIT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element having high efficiency and high color purity and capable of realizing a high definition by forming picture element electrodes, a hole injection layer or a hole transport layer, red and green light emitting layers by an ink jet, a blue light emitting layer by application and a cathode in order on a transparent substrate.

SOLUTION: Picture element electrodes 101, 102, 103 are formed on the transparent substrate 104 such as a glass substrate, and next, a barrier rib 105 is formed to fill up the respective pixel electrodes 101, 102, 103. Next, the hole injection layer or the hole transport layer 120 composed of an organic compound is formed on the respective pixel electrodes 101, 102, 103. Then a red light emitting layer 106 and a green light emitting layer 107 composed of an organic compound are formed as a pattern by an ink jet method, and a blue light emitting layer 108 composed of an organic compound is formed by an application method. Then a cathode 113 is formed to obtain an organic EL element. The ink jet method can easily perform fine patterning of a light emitting layer in a short time, and can easily and freely control light emitting capacity such as coloring balance and luminance.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A manufacturing method of an organic EL device of structure which pinched a hole injection layer or an electron hole transporting bed characterized by comprising the following, and a luminous layer by the anode and the negative pole.

A process of forming a picture element electrode which acts as the anode on a transparent substrate.

A process of forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed which consists of organic compounds.

A process of carrying out pattern formation of the red and green luminous layer which consists of organic compounds with an inkjet method.

A process of forming a blue luminous layer which consists of organic compounds by the applying method, and a process of forming the negative pole.

[Claim 2] A manufacturing method of the organic EL device according to claim 1 providing a wrap demarcation membrane except a pixel on said substrate.

[Claim 3] A manufacturing method of the organic EL device according to claim 1 or 2 forming membranes by the applying method, making a poly thiophene derivative and a fluid containing a silane coupling agent heat-harden at least, and forming said hole injection layer or an electron hole transporting bed.

[Claim 4] A manufacturing method of the organic EL device according to claim 1 or 2 forming membranes with an inkjet method, making a poly thiophene derivative and a fluid containing a silane coupling agent heat-harden at least, and forming said hole injection layer or an electron hole transporting bed on the anode of a picture element part.

[Claim 5] It is a manufacturing method of an organic EL device of a statement 4 either from claim 1 forming membranes with an inkjet method, making a fluid which contains a precursor of poly para-phenylene and its derivative at least heat and conjugate, and forming said red and green luminous layer.

[Claim 6] It is a manufacturing method of an organic EL device of a statement 5 either from claim 1 which applies a fluid in which the Polyful Oren derivative was dissolved for said blue light layer at least, and is characterized by making it dry and forming.

[Claim 7] It is a manufacturing method of an organic EL device of a statement 6 either from claim 1 irradiating with plasma of fluorocarbon gas after forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed on the anode, and forming a luminous layer after that.

[Claim 8] It is a manufacturing method of an organic EL device of a statement 6 either from claim 1 irradiating with plasma of fluorocarbon gas after forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed on the anode and forming a red and green luminous layer, and forming a luminous layer after that.

[Claim 9] A manufacturing method of the organic EL device according to claim 7 or 8, wherein said fluorocarbon gas is CF₄.

[Claim 10] A manufacturing method of the organic EL device according to claim 7 or 8 irradiating with oxygen plasma before irradiating with plasma of said fluorocarbon gas.

[Claim 11] An organic electroluminescence display having the organic EL device created with the manufacturing method according to any one of claims 1 to 10.

[Claim 12] The organic electroluminescence display according to claim 11, wherein a TFT element for driving each pixel is formed on said transparent substrate.

[Claim 13] The organic electroluminescence display according to claim 11 or 12, wherein a protective film is formed on said negative pole.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method and organic electroluminescence display of an organic EL device which are used for the display part of information machines and equipment, such as television and a computer, and an electric electronic item.

[0002]

[Description of the Prior Art]Development of electroluminescence devices using the organic matter as an emitted type display of light replaced with a liquid crystal display is accelerating in recent years. How to produce a low molecule with vacuum deposition as an organic EL device using an organic matter, as shown in 913 pages of Appl.Phys.Lett.51 (12) and 21 September 1987, The method of applying polymers as shown from 34 pages of Appl.Phys.Lett.71 (1) and 7 July 1997 is mainly developed. When especially colorizing by a polymers system, by using the ink jet method, it is observed from the ability of patterning to be done easily. In using these polymers, it forms a hole injection layer or an electron hole transporting bed between the anode and a luminous layer in many cases. Conventionally, as said buffer layer or a hole injection layer, the conductive polymer, for example, a poly thiophene derivative, and the poly aniline derivative were used in many cases. In the low molecule system, the phenylamine derivative was used as a hole injection layer or an electron hole transporting bed in many cases.

[0003]Pattern formation according a luminous layer to the inkjet method of polymers system material as shown in JP,10-153967,A and low molecule system material The method formed by the laminated structure by vacuum deposition is also proposed.

[0004]In the polymers stratification, spreading and patterning can be performed at once by the ink jet method. The material to be used can be managed with necessary minimum. On the other hand, a spin coater etc. are simple for the machinery to be used, and it can be managed with the method of applying the outside of it.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when patterning and laminating using the conventional applying method, what is called compatibility in which the solvent of coating liquid dissolves the already formed organic layer poses a problem. Multilayer structure for raising luminous efficiency could not be taken, but it became an uneven continuation film, and the phenomenon which does not emit light depending on the remarkable decline in luminous efficiency or the case has happened. Specifically, they are a luminous layer a hole injection layer or an electron hole transporting bed, red, or green, a red or green luminous layer, and a blue luminous layer. A compatible solution occurs between a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and a blue luminous layer.

[0006]The technical problem of the luminescent color not changing, even if the dopant added in order to shift a luminous wavelength does not function effectively but carries out pattern formation of two or more kinds of fluids with much trouble, since the film was mixed occurred.

[0007]The place made into the purpose of this invention then, by carrying out pattern formation of the multilayer structure as a design, without carrying out a compatible solution by organic

layers, when forming all the organic layers using the applying method, It is in the place which is one of the places which provide a higher definition organic electroluminescence display with higher color purity with higher efficiency, and provides the manufacturing method with the high productivity in which big-screen-izing is possible.

[0008]

[Means for Solving the Problem]A manufacturing method of an organic EL device of means 1. this invention for solving a technical problem comprises:

A hole pouring layer or an electron hole transporting bed.

A process of forming a picture element electrode which acts as the anode on a transparent substrate in a manufacturing method of an organic EL device of structure which pinched a luminous layer by the anode and the negative pole.

A process of forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed which consists of organic compounds.

A process of carrying out pattern formation of the red and green luminous layer which consists of organic compounds with an inkjet method, a process of forming a blue luminous layer which consists of organic compounds by the applying method, and a process of forming the negative pole.

By this composition, all the organic layers can be formed by the applying method.

[0009]In the means 1 for solving the means 2. aforementioned technical problem for solving a technical problem, it is characterized by providing a wrap demarcation membrane except a pixel on said substrate. This composition can attain a multicolor high definition easily.

[0010]The means for solving a technical problem 3. -- in said The means for solving a technical problem 1 or 2, form membranes by the applying method, a poly thiophene derivative and a fluid containing a silane coupling agent are made to heat-harden at least, and said hole injection layer or an electron hole transporting bed is formed By this composition, a luminous layer, an incompatible hole injection layer with suitable ionization potential, or an electron hole transporting bed can be formed easily.

[0011]In the means 1 or 2 for solving the means 4. aforementioned technical problem for solving a technical problem, On the anode of a picture element part, form membranes with an inkjet method, a poly thiophene derivative and a fluid containing a silane coupling agent are made to heat-harden at least, and said hole injection layer or an electron hole transporting bed is formed. Thickness is correctly controlled by this composition only to a picture element part, and a luminous layer, an incompatible hole injection layer with suitable ionization potential, or an electron hole transporting bed can be easily formed in it by it.

[0012]The means for solving a technical problem 5. -- in said The means for solving a technical problem 1-4, form membranes with an inkjet method, a fluid which contains a precursor of poly para-phenylene and its derivative at least is made to heat and conjugate, and said red and green luminous layer is formed By this composition, a hole injection layer or an electron hole transporting bed and a blue light layer, and a red and green luminous layer with high color purity with sufficient efficiency that is not dissolved can be formed easily.

[0013]The means for solving a technical problem 6. -- in said The means for solving a technical problem 1-5, a fluid in which the Polyful Oren derivative was dissolved for a blue light layer at least is applied, and it is made to dry and forms By this composition, a hole injection layer or an electron hole transporting bed and red or a green emission layer, and a blue luminous layer with high color purity with sufficient efficiency that is not dissolved can be formed easily.

[0014]The means for solving a technical problem 7. -- in said The means for solving a technical problem 1-6, after forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed on the anode, it irradiates with plasma of fluorocarbon gas and a luminous layer is formed after that By this composition, a fluorinated compound layer can be easily formed on a hole injection layer or an electron hole transporting bed. Matching of energy level of an interface of a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and a luminous layer can be taken, and improvement in luminous efficiency and reduction of driver voltage can be realized.

[0015]The means for solving a technical problem 8. -- in said The means for solving a technical problem 1-6, after forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed on the

anode and forming a red and green luminous layer, it irradiates with plasma of fluorocarbon gas and a luminous layer is formed after that. By this composition, a fluorinated compound layer can be easily formed on a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and a red and green luminous layer.

[0016] In the means 7 or 8 for solving the means 9. aforementioned technical problem for solving a technical problem, it is characterized by fluorocarbon gas being CF₄. By this composition, a fluorinated compound layer can be more efficiently formed on a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and a red and green luminous layer.

[0017] In the means 7 or 8 for solving the means 10. aforementioned technical problem for solving a technical problem, it irradiates with oxygen plasma, before irradiating with plasma of fluorocarbon gas. By this composition, a fluorinated compound layer can be more efficiently formed on a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and a red and green luminous layer.

[0018] The means for solving a technical problem — an organic electroluminescence display of 11. this invention — the means 1–10 — it has the organic EL device created with any or a manufacturing method to boil. By this composition, efficiency can provide a high definition high organic electroluminescence display with high color purity.

[0019] In the means 11 for solving the means 12. aforementioned technical problem for solving a technical problem, a TFT element for driving each pixel is formed on a transparent substrate. By this composition, big-screen-izing is possible and efficiency can provide a high definition high organic electroluminescence display with high color purity.

[0020] In the means 11 for solving the means 13. aforementioned technical problem for solving a technical problem, a protective film is formed on the negative pole. A reliable organic electroluminescence display can be provided by this composition.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacturing method of the organic EL device of this invention and an organic EL device are explained in detail based on the preferred embodiment shown in an accompanying drawing.

[0022] (Example 1) Drawing 1 shows the 1st example of the manufacturing method of the organic EL device of this invention. The figure shows the manufacturing method of the full color organic EL device of three colors. The process of forming the picture element electrodes 101, 102, and 103 on the transparent substrate 104 as shown in a figure, The process of forming the hole injection layer or the electron hole transporting bed 120 which consists of organic compounds on this each picture element electrode, The process of carrying out pattern formation of the red light layer 106 which consists of organic compounds, and the green emission layer 107, It is a manufacturing method of the organic EL device which has the process of forming the blue light layer 108 which consists of organic compounds, and the process of forming the negative pole 113, and red and a green luminous layer are formed with an inkjet method.

[0023] While the transparent substrate 104 is a base material, it functions as a field which takes out light. Therefore, the transparent substrate 104 is chosen in consideration of the penetration characteristic, thermal stability, etc. of light. As a transparent substrate material, although a glass substrate, a transparent plastic, etc. are mentioned, for example, since it excels in heat resistance, a glass substrate is preferred.

[0024] First, the picture element electrodes 101, 102, and 103 are formed on the transparent substrate 104. As a formation method, although photo lithography, a vacuum deposition method, sputtering process, the metal fog method, etc. are mentioned, for example, being based on photo lithography is preferred. As a picture element electrode, a transparent pixel electrode is preferred, and a tin-oxide film, an ITO film, the multiple oxide film of indium oxide and a zinc oxide, etc. are mentioned as a material which constitutes a transparent pixel electrode.

[0025] Next, the septum (bank) 105 is formed and between each of above-mentioned transparent pixel electrodes is filled. Thereby, improvement in contrast, prevention of the mixed colors of a luminescent material, the optical leak from between a pixel and pixels, etc. can be prevented.

[0026] Especially if it has endurance to the solvent of an EL material as a material which constitutes the septum 105, it will not be limited, for example, inorganic materials, such as

organic materials, such as an acrylic resin, an epoxy resin, and photosensitive polyimide, and liquid glass, etc. are mentioned. The septum 105 mixes carbon black etc. in the above-mentioned material, and is good also as black resist. As a formation method of this septum 105, photo lithography etc. are mentioned, for example.

[0027] Furthermore, the hole injection layer or the electron hole transporting bed 120 which consists of organic compounds is formed on this each picture element electrode. First, on the patterned transparent substrate 1 with the anode, oxygen plasma or after carrying out UV irradiation processing, the substance which can serve as a hole injection layer or an electron hole transporting bed was produced. The example containing a poly thiophene derivative was shown as a hole injection layer or an electron hole transporting bed. As a poly thiophene derivative, PSS (polystyrene sulfonate) was added if needed using by TRON P put on the market from the Beyer company. γ -glycidyloxypropyl trimethoxysilane was used as a silane coupling agent made to construct a bridge. as a solvent — methanol and ethoxyethanol — adequate amount ***** — the spin coat of this was carried out on the glass substrate in which the transparent electrode was formed. It overheated by a 200 more ** vacua for 1 hour. The hardened hole injection layer or electron hole transporting bed became insoluble to a common solvent. Thickness was 200 nm.

[0028] An organic luminous layer is formed by a predetermined pattern on each picture element electrode. Things of an organic luminous layer are preferred 3 *****, among these it is preferred to form red and green with an inkjet method.

[0029] In the example of drawing 1, after forming the red light layer 106 and the green emission layer 107 with an inkjet method respectively on the picture element electrodes 101 and 102 via the hardened hole injection layer or the electron hole transporting bed 120, it overheated by a 200 more ** vacua for 1 hour. Thickness was 100 nm.

[0030] Here, an inkjet method makes a solvent dissolve or distribute a luminescent material, is breathed out from the head 110 of the ink jet printing device 109 as discharged liquid, and means forming the pixel of at least 1 color among red, the three primary colors which are green and blue, or its neutral colors.

[0031] According to this inkjet method, detailed patterning can be performed simple in a short time. Luminescence ability, such as coloring balance by adjustment of the thickness by the change in discharge quantity or the concentration adjustment of ink and luminosity, is easily and freely controllable.

[0032] In being a conjugate polymer precursor which an organic luminescent material mentions later, after breathing out each luminescent material with an inkjet method and patterning, by heating or optical exposure, a precursor ingredient is conjugated (membrane formation) and an insoluble luminous layer can be formed in a common solvent.

[0033] As for a luminous layer, what consists of organic compounds is preferred, and what consists of a polymers organic compound is more preferred. By providing the luminous layer which consists of organic compounds, high-intensity surface light can be made possible by the low voltage. The rational design of an EL light emitting element becomes possible by broad selection of a luminescent material.

[0034] The endurance of the luminous layer which especially a polymers organic compound excels [luminous layer] in membrane formation nature, and consists of a polymers organic compound is very good. It has a band gap of a visible region, and comparatively high conductivity, and conjugated system polymers have such an especially remarkable tendency. As an organic luminous layer material, the precursor etc. of the conjugate polymer organic compound conjugated with the polymers organic compound itself or heating (membrane formation) are used.

[0035] When using the precursor before conjugating (membrane formation) as a luminescent material, adjustment of surface tension, viscosity, etc. is easy as discharged liquid of an ink jet, precise patterning is possible, and the luminescent characteristic and the shape of membranous of a luminous layer can be controlled easily.

[0036] As an organic compound which can form a luminous layer, for example PPV (poly (****-phenylenevinylene)) or its derivative, Polyalkylthio Foehn, such as PTV (poly (2,5-thienylene

vinylene)), PFV (poly (2,5-FURIREN vinylene)), poly para-phenylene, Polyallylene vinylene, such as a poly alkyl fluorene, a pyrazoline dimer, Kino lysine carboxylic acid, benzo pyrylium perchlorate, benzo PIRANO kino lysine, rubrene, a phenanthroline europium complex, etc. are mentioned, one sort or two sorts or more can be mixed, and these can be used.

[0037]PPV which is a conjugate polymer organic compound also in these, or its derivative is preferred. It is meltable to water or a polar organic solvent, and the precursor before conjugation (membrane formation) of PPV or its derivative fits the pattern formation by an inkjet method. Since it is polymers, the thin film which was optically excellent in endurance for high quality can be obtained. PPV or its derivative can have strong fluorescence, since the pi electron of a double bond is also a conductive polymer delocalized on a polymer chain, the thin film of PPV can function also as a hole-injection transporting bed, and a highly efficient organic EL device can be obtained.

[0038]At least one sort of fluorochromes can also be included by the constituent for organic EL devices in the case of using polymers organic luminous layer material. It is effective as a means to be able to change the luminescent characteristic of a luminous layer, for example, to change the improvement in the luminous efficiency of a luminous layer, or an optical absorption maximum wavelength (luminescent color) by this.

[0039]That is, a fluorochrome can be used as a pigment material which only bears the luminescence function itself as a luminous layer material. For example, most energies of the exciton generated by the career recombination on conjugated system polymers organic compound molecules, such as PPV, are movable on a fluorochrome molecule. In this case, since fluorescence amount child efficiency happens only from a high fluorochrome molecule, the current amount child efficiency of an EL element also increases luminescence. Therefore, since the emission spectrum of a luminous layer also becomes a thing of a fluorescence molecule simultaneously by adding a fluorochrome into the constituent for organic EL devices, it becomes effective also as a means for changing the luminescent color.

[0040]Current amount child efficiency here is a measure for considering luminescent ability based on a luminescence function, and it is defined by the following formula.

[0041] η_E = red with high color purity and green can be made to emit light, and conversion of the energy / input electrical energy of the photon emitted, and the optical absorption maximum wavelength by the dope of a fluorochrome enables it to obtain a full color display as a result. By furthermore doping a fluorochrome, the luminous efficiency of an EL element can be raised substantially.

[0042]As a fluorochrome used for a red light layer, DCM of a laser pigment, a rhodamine or a rhodamine derivative, perylene, etc. can be used. Since it is a low molecule, it is meltable to a solvent, and formation of the luminous layer where PPV etc. and compatibility were good, were uniform and were stabilized is easy for these fluorochromes. As a rhodamine derivative fluorochrome, rhodamine B, a rhodamine B base, rhodamine 6G, rhodamine 101 perchlorate, etc. are mentioned, for example, and two or more sorts of these may be mixed.

[0043]As a fluorochrome used for a green emission layer, Quinacridone, rubrene, DCJT(s), and those derivatives are mentioned. Like the above-mentioned red fluorochrome, since these fluorochromes are low molecules, PPV etc. and compatibility are good meltable and formation of a luminous layer is easy for them to a solvent.

[0044]Subsequently, as shown in drawing 1, the blue light layer 108 is formed on the red light layer 106, the green emission layer 107, and the picture element electrode 103. Thereby, it not only forms red and the green and blue three primary colors, but it can bury and carry out flattening of the level difference of the red light layer 106 and the green emission layer 107, and the septum 105. Thereby, an up-and-down inter-electrode short circuit can be prevented certainly. By adjusting the thickness of a blue light layer, in a laminated structure with a red light layer and a green emission layer, a blue light layer acts as an electron injection transporting bed, and does not emit light blue.

[0045]It is not limited especially as a formation method of this blue light layer 108, but can form also by the general spin coat method as wet process, or the ink jet method. In this example, as the blue light layer 108, the spin coat of the xylene solution of a polydioctylfluorene was carried

out, and it dried at 80 °C for 1 hour, and was considered as 100-nm thickness.

[0046] A copolymer with a KISHIRU fluorene and other polymerization groups is mentioned to PORIJI which is otherwise the Polyful Oren derivative as a blue light layer, and an organic compound with a blue fluorochrome or an electron injection transportation function may be added.

[0047] As an organic compound which can form an electron injection transporting bed, PBD, an oxadiazole derivative of OXD-8 grade, DSA, an aluminum quinolinol complex, Bebbq, a triazole derivative, an azomethine complex, a porphin complex, a benzo OIKI diazole complex, etc. are mentioned.

[0048] By forming two colors with an inkjet method among organic luminous layers, and forming other one color with the conventional coating method like this example, Since a full color organic EL device can be formed by combining with other organic luminescent materials used for an inkjet method even if it is a developing material which seldom fits an inkjet method, the width of a design spreads. As conventional coating methods other than an inkjet method, print processes, a replica method, a dipping method, a spin coat method, the cast method, the capillary tube method, the roll coat method, the bar coat method, etc. are mentioned.

[0049] Finally, the negative pole (counterelectrode) 113 is formed and the organic EL device of this invention is produced. As the negative pole 113, metal thin film electrodes are preferred, and Mg, Ag, aluminum, Li, etc. are mentioned as metal which constitutes the negative pole, for example. The alloy which can use a small material of a work function other than these, for example, contains an alkaline metal, alkaline-earth metals, such as Ca, and these can be used. A metalated fluorinated compound can also be adapted. Such the negative pole 113 can be formed by vacuum deposition, a sputtering technique, etc.

[0050] As shown in drawing 4, the protective film 401 may be formed on the negative pole 113. By forming the protective film 401, the negative pole 113 and degradation of each luminous layers 106, 107, and 108, damage, exfoliation, etc. can be prevented.

[0051] As a component of such a protective film 401, an epoxy resin, an acrylic resin, liquid glass, etc. are mentioned. As a formation method of the protective film 401, the spin coating method, casting method, a dipping method, the bar coat method, the roll coat method, the capillary tube method, etc. are mentioned, for example.

[0052] The structure of the head for ink jets used in the manufacturing method of the organic EL device of this invention is shown in Drawings 6 and 7. The head 10 for ink jets concerned is provided with the nozzle plate 11 and the diaphragm 13 made from stainless steel, for example, and both are joined via the partition member (reservoir plate) 15.

[0053] Between the nozzle plate 11 and the diaphragm 13, two or more ink chambers 19 and ***** 21 are formed of the partition member 15. The ink chamber 19 and the inside of ***** 21 are filled with the constituent of this invention, and the ink chamber 19 and ***** 21 are opening them for free passage via the feed hopper 23. The nozzle hole 25 for injecting a constituent in the shape of a jet from the ink chamber 19 is established in the nozzle plate 11. On the other hand, the ink introduction hole 27 for supplying a constituent to ***** 21 is formed in the head 10 for ink jets. On the field which counters the ink chamber 19 of the diaphragm 13, and the field of an opposite hand, it is made to correspond to the position of said space 19, and the piezoelectric element 29 is joined.

[0054] This piezoelectric element 29 is located between one pair of electrodes 31, if it is energized, it will bend so that the piezoelectric element 29 may project outside, and the diaphragm 13 which the piezoelectric element 29 has joined simultaneously is also united, and it bends outside. The capacity of the ink chamber 19 increases by this. Therefore, the constituent equivalent to a part for the capacity which increased in the ink chamber 19 flows via the feed hopper 23 from ***** 21.

[0055] Next, if the energization to the piezoelectric element 29 is canceled, both this piezoelectric element 29 and the diaphragm 13 will return to the original shape. Since the space 19 also returns to the original capacity by this, the pressure of the constituent of ink chamber 19 inside rises, and a constituent spouts towards a substrate from the nozzle hole 25.

[0056] In order to prevent a flight bend and fill of a constituent, the ** ink layer 26 is formed in

the periphery of the nozzle hole 25. That is, the ** ink layer 26 which consists of a nickel-tetrafluoroethylene eutectoid plating layer as the periphery of the nozzle hole 25 is shown in Drawing 7 is formed.

[0057] Using such a head, by carrying out the regurgitation of red and the constituent corresponding green by a predetermined pattern, each organic luminous layer can be provided and a pixel can be formed.

[0058] What has the following characteristics can be used for the organic luminescent material constituent used for an inkjet method in the manufacturing method of the organic EL device of this invention.

[0059] As for said constituent, it is preferred that the angles of contact over the material which constitutes the nozzle face 33 of the nozzle which carries out the regurgitation of this constituent provided in the head for ink jets are 30 degrees – 170 degrees, and 35 degrees – 65 degrees are more preferred. By having an angle of contact of this range, a constituent can control a flight bend of a constituent and precise patterning of it is attained.

[0060] That is, when this angle of contact is less than 30 degrees and the regurgitation of the constituent is carried out since the wettability to the component of the nozzle face of a constituent increases, a constituent may adhere to the circumference of a nozzle hole asymmetrically. In this case, in order that attraction may work between the affixes which are going to carry out the regurgitation to the constituent adhering to a nozzle hole, what is called a flight bend that will be breathed out by uneven power and cannot arrive at a target position produces a constituent, and flight bend frequency also becomes high. If it exceeds 170 degrees, the interaction of a constituent and a nozzle hole serves as the minimum, and since the shape of the meniscus in a nozzle tip is not stabilized, the discharge quantity of a constituent and control of discharging timing will become difficult.

[0061] A flight bend means here that the position which the dot reached produces a gap of not less than 50 micrometers to a target position, when a constituent is made to breathe out from said nozzle. When the continuation regurgitation of the flight bend frequency is carried out on the frequency of 7200 Hz, it means time until the above-mentioned flight bend arises. A flight bend is cancelable by generating by the case where the wettability of a nozzle hole is mainly uneven, clogging by adhesion of the solid ingredient of a constituent, etc., and cleaning a head. Such frequent head cleaning is needed and it can be said that it is a constituent to which the manufacturing efficiency of the EL element by an inkjet method is reduced that this flight bend frequency is high. At a practical use level, flight bend frequency needs to be 1000 seconds or more. By preventing such a flight bend, high definition patterning is also possible and, moreover, can be performed with sufficient accuracy.

[0062] As for the viscosity of said constituent, it is preferred that they are 1cp – 20cp, and it is more preferred that they are 2cp – 4cp. When the viscosity of a constituent is less than 1 cp, the content in said precursor and the material of a fluorochrome becomes [too little], and it becomes impossible for the formed luminous layer to demonstrate sufficient coloring ability. On the other hand, when exceeding 20cp, a constituent cannot be made to breathe out smoothly from a nozzle hole, but patterning becomes difficult unless the specification of a device, such as enlarging the diameter of a nozzle hole, is changed. When viscosity is large, solid [the amount of / in a constituent] deposits easily, and the occurrence frequency of clogging of a nozzle hole becomes high.

[0063] As for said constituent, it is preferred that surface tension is 20 dyne/cm – 70 dyne/cm, and 25 dyne/cm – 40 dyne/cm are more preferred. By using surface tension of this range, like the case of the angle of contact mentioned above, a flight bend can be controlled and flight bend frequency can be stopped low. Since wettability [as opposed to / that surface tension is less than 20 dyne/cm / the component of the nozzle face of a constituent] increases, a flight bend arises like the case where it is the above-mentioned angle of contact, and flight bend frequency becomes high. Since the meniscus shape in a nozzle tip will not be stabilized if 70 dyne/cm is exceeded, the discharge quantity of a constituent and control of discharging timing become difficult.

[0064] An organic developing material constituent suitable for the manufacturing method of the

organic EL device of this invention, What satisfies [which were mentioned above / the angle of contact, viscosity, and surface tension] a numerical value range about at least one, and should just satisfy conditions about the characteristic of two or more arbitrary combination, and the thing further satisfied about all the characteristics are still more preferred.

[0065](Example 2) Drawing 2 is a figure showing the 2nd example of the manufacturing method of the organic EL device of this invention.

[0066]In this example, after forming the picture element electrodes 101, 102, and 103 and the septum 105 on the transparent base material 104 like the 1st example, the hole injection layer or the electron hole transporting bed 120 which consists of organic compounds with an inkjet method was formed. The thickness after heating in a 200 ** nitrogen atmosphere for 2 hours was 50 nm.

[0067]Although the material which constitutes a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and liquid composition are the same as Example 1, it is different from each other with the 1st example of the above at the point formed with an inkjet method. Thus, even if it is a high definition pattern by forming a hole-injection transporting bed or an electron hole transporting bed, the controllability of thickness is certainly good and an organic thin film can be formed.

[0068]The red light layer 106 and the green emission layer 107 were formed with the inkjet method like the above-mentioned Example 1, and the blue light layer 108 was laminated on it. The organic EL device of this invention was able to be obtained by forming the negative pole 113. The component of the red light layer 106, the green emission layer 107, the blue light layer 108, and the negative pole 113 and the formation method are the same as that of Example 1.

[0069](Example 3) By this example, after forming a hole injection layer or an electron hole transporting bed on the anode, the example which irradiated with oxygen plasma and also irradiated with the plasma of fluorocarbon gas is shown. As a plasma generator, it can use similarly with the device which generates plasma in a vacuum, or the device which generates plasma in atmospheric pressure.

[0070]First, the organic layer which comprises polyimide was formed between pixels, and next, by TRON P by a Beyer company was breathed out to the ITO electrode best quality of the picture element part, membranes were formed by the ink jet method, to it, and it calcinated at 200 ** for 1 hour. Next, oxygen plasma and CF4 plasma treatment were performed on this, on the pixel which turns into a green picture element among these pixels next, DMI was dissolved in the solvent used as the main ingredients, the PPV precursor was used as ink, and pattern formation was breathed out and carried out by the ink jet method. Next, on the pixel used as a red picture element, it was made to dissolve in the solvent which uses DMI as the main ingredients, the PPV precursor which mixed the rhodamine 1 was used as ink, and pattern formation was breathed out and carried out by the ink jet method. After carrying out heat cure at 150 **, regurgitation desiccation of the xylene solution of a polydioctylfluorene was carried out by the ink jet method on the whole surface.

[0071]Ca was laminated by vacuum heating vacuum evaporation by 200-nm thickness on it, aluminum was further laminated by the sputtering technique by 800-nm thickness, and it was considered as the negative pole. Finally the electric wire was pulled out from the negative pole, it closed by the protective film which consists of epoxy resins on the negative pole further, and the organic EL device was completed.

[0072]Usually, the work function of ITO is about 4.8 eV, and a hole injection layer or an electron hole transporting bed is about 4.8–5.4 eV. The ionization potential in this surface was raised to about 5.7 eV by besides forming a fluorinated compound layer. For this reason, it became ionization potential almost equivalent to a luminescent material, the energy gap of a luminous layer and an electron hole transporting bed became small, and the hole injection was performed smoothly. As a result, the organic EL device with high energy efficiency has been provided.

[0073](Example 4) The organic layer which comprises polyimide was first formed between pixels, and next, by TRON P by a Beyer company was breathed out to the ITO electrode best quality of the picture element part, membranes were formed with the spin coat method, to it, and it calcinated at 200 ** for 1 hour. Next, on the pixel used as a green picture element, DMI was

dissolved in the solvent used as the main ingredients, the PPV precursor was used as ink, and pattern formation was breathed out and carried out by the ink jet method. Next, on the pixel used as a red picture element, it was made to dissolve in the solvent which uses DMI as the main ingredients, the PPV precursor which mixed the rhodamine 1 was used as ink, and pattern formation was breathed out and carried out by the ink jet method.

[0074]It heated at 200 ** among nitrogen for 2 hours, and after making it conjugate, CF₄ plasma treatment was performed on this. Next, the whole surface was made to apply and dry the xylene solution of a polydiocetylfluorene with a spin coat method. Lithium fluoride was laminated by vacuum heating vacuum evaporation by 20-nm thickness on it, aluminum was further laminated with vacuum heating vacuum deposition by 800-nm thickness, and it was considered as the negative pole. Finally the electric wire was pulled out from the negative pole, it closed by the protective film which consists of epoxy resins on the negative pole further, and the organic EL device was completed.

[0075]Usually, the work function of ITO is about 4.8 eV, and a hole injection layer or an electron hole transporting bed is about 4.8–5.4 eV. The luminous layer with the largest energy gap is blue light material. The ionization potential in this surface was raised to about 5.7 eV by forming a fluorinated compound layer on a hole injection layer or an electron hole transporting bed. For this reason, it became ionization potential almost equivalent to blue light material, the energy gap of a blue light layer and an electron hole transporting bed became small, and the hole injection was performed smoothly.

[0076]If the surface is fluorinated when carrying out pattern formation using the ink jet method, the situation where membrane formation in ink cannot be performed homogeneously may occur. In this example, the controllability of the green picture element and the red picture element was very good, and the pattern formation of them was able to be carried out. Since blue light material was formed in the spin coat, it has been formed to whole surface homogeneity.

[0077]As a result, the manufacturing yield has provided the organic EL device whose energy efficiency it is high and is high.

[0078](Example 5) Drawing 3 is a figure showing the 5th example of the manufacturing method of the organic EL device of this invention.

[0079]In this example, after carrying out pattern formation of the picture element electrodes 101, 102, and 103 on the transparent base material 104 like the 1st example, the hole injection layer or the electron hole transporting bed 120 which consists of organic compounds using a spin coat method was formed, without providing a septum. The thickness after heating in a 200 ** nitrogen atmosphere for 2 hours was 100 nm.

[0080]Although the material which constitutes a hole injection layer or an electron hole transporting bed, and liquid composition are the same as Example 1, a formation method may not be limited to this, for example, may be an inkjet method, a dipping method, a spin coat method, the cast method, the capillary tube method, the roll coat method, the bar coat method, etc.

[0081]The red light layer 106 and the green emission layer 107 were formed with the inkjet method like the above-mentioned Example 1, and the blue light layer 108 was laminated on it. The organic EL device of this invention was able to be obtained by forming the negative pole 113. The component of the red light layer 106, the green emission layer 107, the blue light layer 108, and the negative pole 113 and the formation method are the same as that of Example 1.

[0082]This example is different from each other with the 1st example of the above in that a wrap detached core is not provided except a pixel. in order not to provide a detached core, manufacturing efficiency is markedly alike and improves. If it is a display which seldom needs a definition, it can manufacture enough by this method and excels in low-cost-izing or large area-ization.

[0083](Example 6) Drawing 5 is a figure showing the example of the organic electroluminescence display of this invention.

[0084]In this example, the bus line 501 made from aluminum (gate line) was formed by photolitho patterning on the glass substrate 104, the thin film transistor which is not illustrated on it was formed, and the ITO transparent pixel electrode of 101 (red), 102 (green), and 103 (blue) was formed. After forming the septum 105, the hole injection layer or the electron hole transporting

bed 120 which consists of organic compounds with a spin coat method was formed. The luminous layers 106 (red) and 107 (green) were formed with the inkjet method, and the blue light layer 108 was formed with the spin coat method. Next, the negative pole 113 was formed with the vacuum deposition method, and the same organic EL device as the 1st above-mentioned example was manufactured.

[0085]It pasted together so that the protective group material 502 might be fixed to the glass substrate 104 via the environmental seal 503. Next, the inactive gas 506 is introduced for this from the sealing 504 in inert gas atmospheres, such as argon gas, and the seal of the sealing 504 is carried out to the last by the sealing material 505. By enclosing and carrying out the seal of the inactive gas 506, an organic EL device can be protected from the contamination and the environmental variation from the outside, such as moisture, and the luminescent characteristic of an organic electroluminescence display can be maintained. As for the sealing material 505, it is preferred to comprise material which does not penetrate the inactive gas 506.

[0086]When forming the negative pole 113, it has arranged so that contact to the gate line 501 can be taken. The gate line 501 plays the role which controls turning on and off of TFT provided for this every display pixel for selection of a display pixel per line. At the time of writing, potential of the gate line 501 of one line is made into a selection level, and TFT of this line is made into switch-on. If the video-signal voltage of a pixel corresponding from source electrode wiring (not shown) of each sequence is supplied at this time, the video-signal voltage can reach a picture element electrode through TFT, and can charge or discharge the electric charge with which even the signal-level level was covered at the pixel.

[0087]Since there was no necessity of carrying out pattern formation of the negative pole, highly-minute-izing was possible. As for each pixel, the luminosity more than 100 Cd/m^2 was obtained also by the low voltage not more than 5V. Since it is not a duty drive, it is restrained by neither a pixel number nor screen size, but the organic electroluminescence display of the big screen of 10 inches or more of vertical angles can also be driven with low power consumption.

[0088]Although the thin film transistor is used as a switching element in the above-mentioned example of the active-matrix type organic electroluminescence display of this invention, It is also possible to use switching elements, such as not the thing limited to this but a switching element of other kinds and a one terminal pair network element, for example, MIM etc. A passive drive and static drives (a still picture, a segment display) are also still more possible.

[0089]Per pixel, a switching element is not restricted to one but may equip 1 pixel with two or more switching elements. An example of an organic electroluminescence display which has two or more switching elements in 1 pixel is shown in drawing 8. Here, the switching thin film transistor 142 transmitted the potential of the signal electrode 132 to the current thin film transistor 143 according to the potential of the scanning electrode 131, and the current thin film transistor 143 has played the role which controls a flow with the common electrode 133 and the picture element electrode 141.

[0090]Next, an example of the passive-matrix (passive matrix) type organic electroluminescence display using the organic EL device of this invention is explained based on figures.

[0091]Drawing 9 is an outline partial expanded sectional view of the organic electroluminescence display of this invention. As shown in a figure, the organic electroluminescence display of this example is arranged so that the scanning electrode 53 and the signal electrode 54 which were formed in the shape of a strip of paper may intersect perpendicularly mutually via the organic EL device 52, when manufacturing an organic EL device.

[0092]The drive of such a passive matrix type is performed by choosing the signal electrode 54 corresponding to each pixel, and impressing voltage, when choosing the scanning electrode 53 in order in pulse and choosing the scanning electrode 53. Such selection is controlled by the controller 55.

[0093]In a passive drive type case, it is required to pattern a cathode (negative pole) and to carry out the separation for every line. For example, pattern formation of the negative pole is carried out by the mask deposition method and the laser cutting method.

[0094]An example of the driving waveform of the voltage impressed to the scanning electrode 13 and the signal electrode 14 is shown in drawing 10. In the driving waveform shown in a figure,

sufficient voltage V_s to emit light is impressed to the selected pixel. The display density of a pixel is controlled by the waveform of the pulse width doubled with the gradation to display. On the other hand, the voltage V_n below light emitting threshold voltage is impressed to the pixel which is not chosen.

[0095] In drawing 10, T_f shows 1 operate time. Here, the case where it drives by the duty ratio 1/100 is described. When the organic electroluminescence display which consists of an organic EL device of Example 2 was driven on said conditions, the white light of all-points light was 100Cd/m²00. in the driver voltage 20V.

[0096]

[Effect of the Invention] Above, according to this invention, all the organic layers could be formed using the applying method, especially the ink jet method, and the high definition organic electroluminescence display with high color purity whose efficiency is higher than before has been provided with the manufacturing method with high productivity in which big-screen-izing is possible.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view showing the manufacturing method of the organic EL device of this invention.

[Drawing 2] It is a sectional view showing the manufacturing method of the organic EL device of this invention.

[Drawing 3] It is a sectional view showing the manufacturing method of the organic EL device of this invention.

[Drawing 4] It is an easy sectional view of the organic electroluminescence display of this invention.

[Drawing 5] It is an easy sectional view of the organic electroluminescence display of this invention.

[Drawing 6] It is a flat-surface perspective view showing the example of composition of the printer head for ink jets used for manufacture of the organic EL device of this invention.

[Drawing 7] It is a sectional view of the nozzle part of the printer head for ink jets used for manufacture of the organic EL device of this invention.

[Drawing 8] It is a figure showing some organic electroluminescence displays of this invention.

[Drawing 9] It is a perspective view showing the general outline of the organic electroluminescence display of this invention.

[Drawing 10] It is a figure showing an example of the driving waveform of the voltage by which a seal of approval is carried out to the electrode of the organic electroluminescence display of this invention.

[Description of Notations]

10 — Head for ink jets

11 -- Nozzle plate
13 -- Diaphragm
15 -- Partition member
19 -- Ink chamber
21 -- *****
23 -- Feed hopper
25 -- Nozzle hole
26 -- ** ink layer
27 -- Ink introduction hole
29 -- Piezoelectric element
31 -- Electrode
33 -- Nozzle face
52 -- Organic EL device
53 -- Scanning electrode
54 -- Signal electrode
55 -- Controller
101 -- Picture element electrode (red)
102 -- Picture element electrode (green)
103 -- Picture element electrode (blue)
104 -- Transparent substrate
105 -- Septum
106 -- Luminous layer (red)
107 -- Luminous layer (green)
108 -- Luminous layer (blue)
109 -- Ink jet printing device
110 -- Ink jet head
113 -- Negative pole
131 -- Scanning electrode
132 -- Signal electrode
133 -- Common electrode
141 -- Picture element electrode
142 -- Switching TFT
143 -- Current TFT
120 -- A hole injection layer or electron hole transporting bed
401 -- Protective film
501 -- Bus line
502 -- Protective group material
503 -- Seal
504 -- Sealing
505 -- Sealing material
506 -- Inactive gas

[Translation done.]

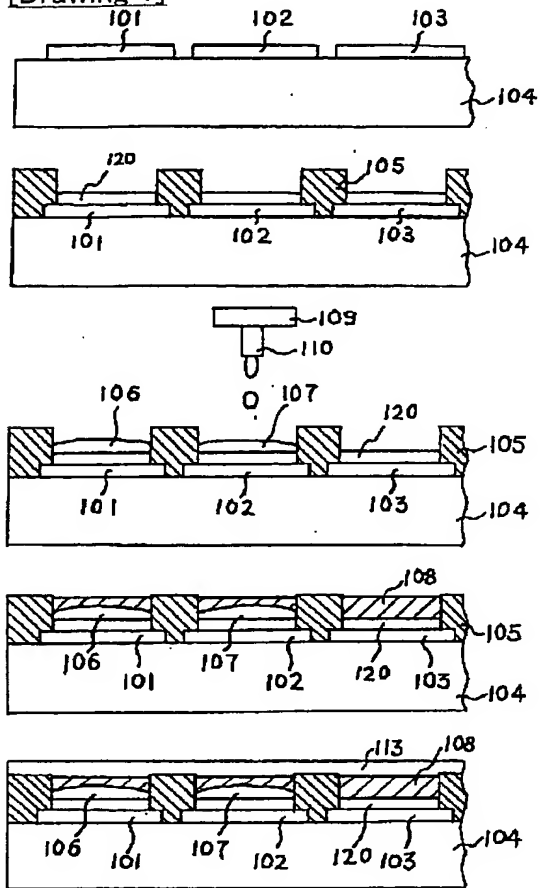
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

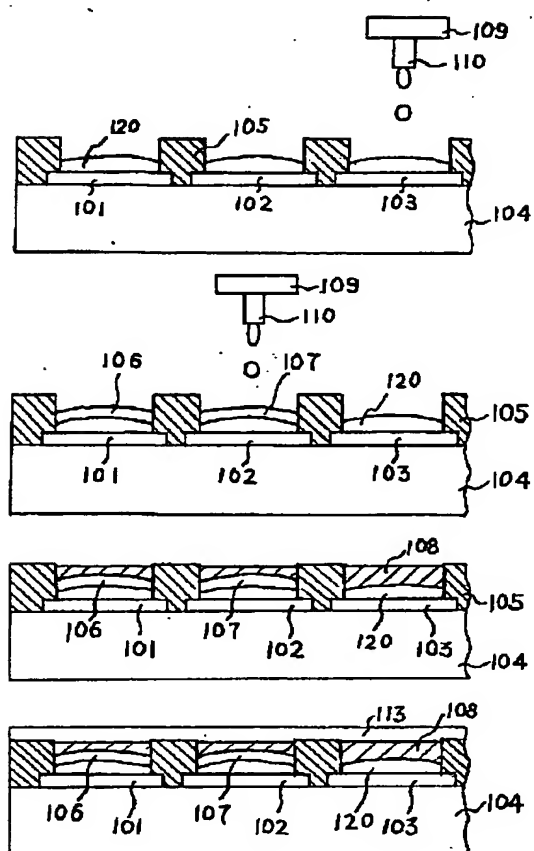
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

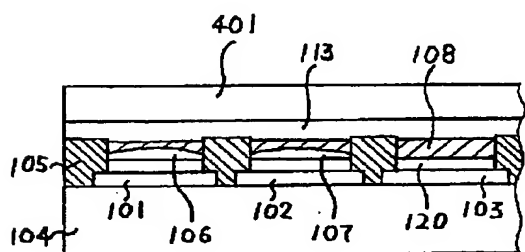
[Drawing 1]



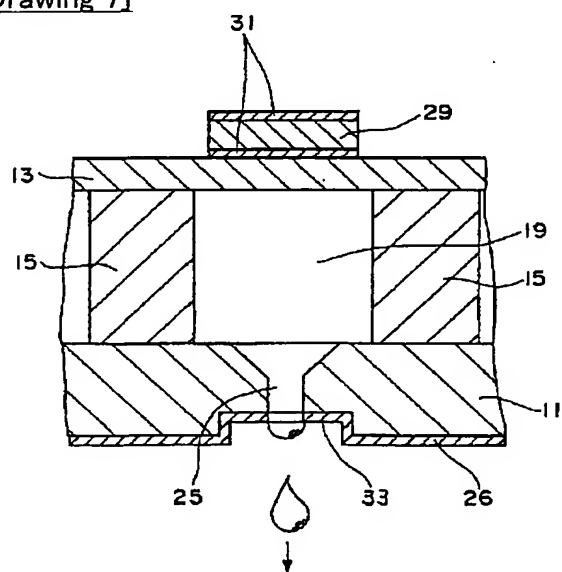
[Drawing 2]



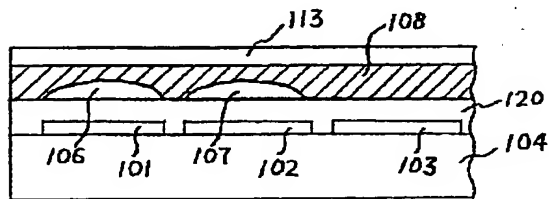
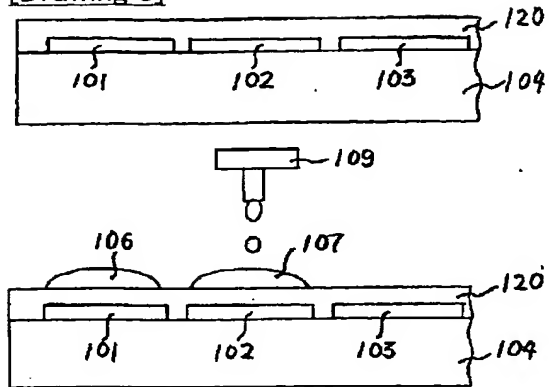
[Drawing 4]



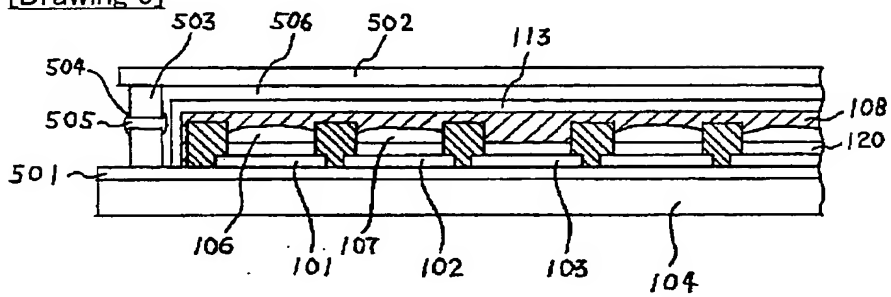
[Drawing 7]



[Drawing 3]

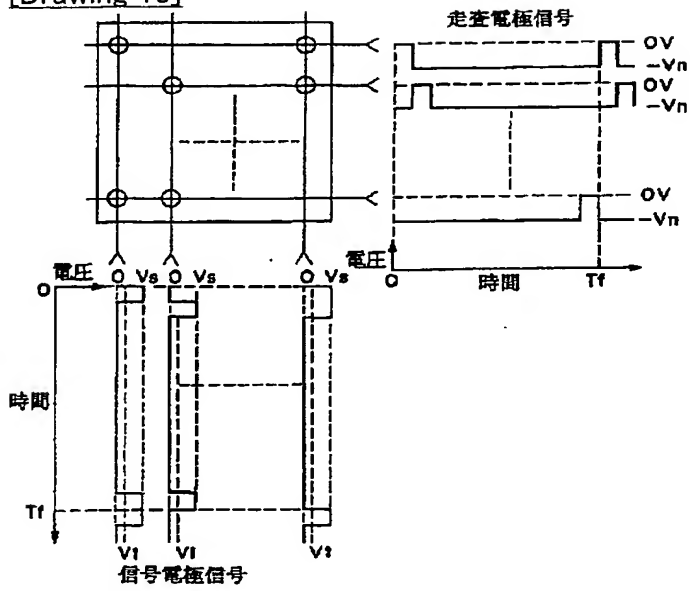


[Drawing 5]



[Drawing 6]

[Drawing 10]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-208254

(P2000-208254A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
33/04		33/04	
33/12		33/12	B
33/14		33/14	A
33/22		33/22	C
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-4682

(22) 出願日 平成11年1月11日 (1999.1.11)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮下 悟

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 下田 達也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

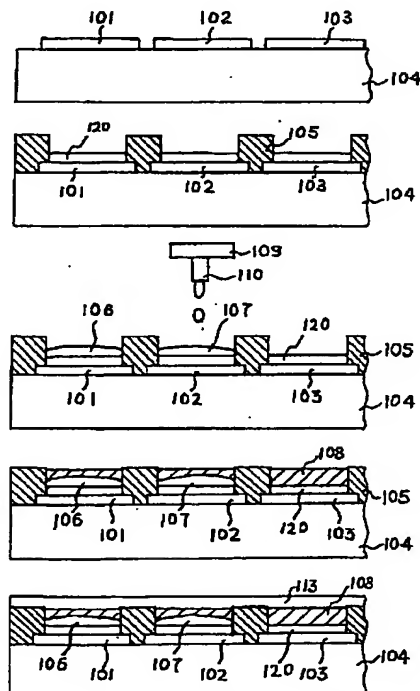
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法および有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】従来の塗布法を用いる有機EL素子の製造方法においては、有機層を積層する際相溶解が起こり、有機EL表示装置として発光効率が悪い、発色の色純度が悪い、パターン精度が悪いなどが問題であった。

【解決手段】正孔注入層にシランカップリング剤を入れ架橋した後、赤と緑の発光層はPPV前駆体溶液をインクジェットを用いてパターン形成した後加熱して共役化させる。その上全面に、青色発光層を塗布法で形成する。陰極も全面に形成し、TFTで駆動する表示装置とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正孔注入層または正孔輸送層と、発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機EL素子の製造方法において、透明基板上に陽極として作用する画素電極を形成する工程と、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層を形成する工程と、有機化合物からなる赤色、緑色の発光層をインクジェット方式によりパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色の発光層を塗布法により形成する工程と、陰極を形成する工程とからなることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項2】前記基板上に画素以外を覆う分離膜を設ける事を特徴とする請求項1記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項3】少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体を塗布法により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項4】画素部分の陽極上に、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体をインクジェット方式により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項5】少なくともポリパラフェニレンおよびその誘導体の前駆体を含有する液体を、インクジェット方式により成膜し、加熱して共役化させ前記赤色、緑色の発光層を形成することを特徴とする請求項1から4いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項6】前記青色発光層を、少なくともポリフルオレン誘導体を溶解させた液体を塗布し、乾燥させて形成することを特徴とする請求項1から5いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする請求項1から6いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成し、赤色、緑色の発光層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする請求項1から6いずれか記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項9】前記フロロカーボンガスがCF₄であることを特徴とする請求項7または8記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項10】前記フロロカーボンガスのプラズマを照射する前に酸素プラズマを照射することを特徴とする請求項7または8記載の有機EL素子の製造方法。

【請求項11】請求項1から10いずれかに記載の製造方法で作成した有機EL素子を有することを特徴とする有機EL表示装置。

【請求項12】前記透明基板上に各画素を駆動するためのTFT素子が形成されていることを特徴とする請求項11記載の有機EL表示装置。

【請求項13】前記陰極上に保護膜が形成されていることを特徴とする請求項11または12記載の有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はテレビ、コンピュータなど情報機器、電気電子製品のディスプレイ部に使用する有機EL素子の製造方法および有機EL表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年液晶ディスプレイに替わる発光型ディスプレイとして有機物を用いた電界発光素子の開発が加速している。有機物を用いた有機EL素子としては、Appl. Phys. Lett. 51(12), 21 September 1987の913ページに示されているように低分子を蒸着法で製膜する方法と、Appl. Phys. Lett. 71(1), 7 July 1997の34ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に開発されている。特に高分子系ではカラー化する際にインクジェット法を用いる事により、パターンニングが容易に出来る事から注目されている。この高分子を用いる場合には、正孔注入層または正孔輸送層を陽極と発光層の間に形成する事が多い。従来、前記バッファ層や正孔注入層としては導電性高分子、例えばポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体を用いる事が多かった。低分子系においては、正孔注入層または正孔輸送層として、フェニルアミン誘導体を用いる事が多かった。

【0003】また特開平10-153967に示されているように、発光層を高分子系材料のインクジェット方式によるパターン形成と、低分子系材料の蒸着法による積層構造で形成する方式も提言されている。

【0004】高分子層形成において、インクジェット法では塗布とパターンニングが一度に出来る。また用いる材料が必要最小限で済む。一方その外の塗布法では、用いる機械がスピンコーターなどの簡単なもので済む。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の塗布法を用いてパターンニング及び積層する場合、塗布液の溶媒が既に形成された有機膜を溶解する、いわゆる相溶性が問題となっている。発光効率を上げるための多層構造をとれず、不均一な連続膜となり、発光効率の著しい低下や場合によっては発光しない現象が起こっている。具体的には正孔注入層または正孔輸送層と赤色または緑色の発光層、赤色または緑色の発光層と青色の発光層。更には正孔注入層または正孔輸送層と青色の発光層の間で相溶解が発生する。

【0006】また、発光波長をシフトさせるために添加したドーパントが、膜が混ざり合ったために有効に機能せず、せっかく2種類以上の液体をパターン形成しても発光色が変わらないなどの課題があった。

【0007】そこで本発明の目的とするところは、全ての有機層を塗布法を用いて形成する際、有機層同士で相溶解することなく、設計通りの多層構造をパターン形成することにより、より効率の高い、より色純度の高い、より高精細の有機EL表示装置を提供するところにある、またその生産性が高く大画面化が可能な製造方法を提供するところにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】課題を解決するための手段1. 本発明の有機EL素子の製造方法は、孔注入層または正孔輸送層と、発光層を、陽極および陰極で挟持した構造の有機EL素子の製造方法において、透明基板上に陽極として作用する画素電極を形成する工程と、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層を形成する工程と、有機化合物からなる赤色、緑色の発光層をインクジェット方式によりパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色の発光層を塗布法により形成する工程と、陰極を形成する工程とからなることを特徴とする。本構成により、全ての有機層を塗布法で形成できる。

【0009】課題を解決するための手段2. 前記課題を解決するための手段1において、前記基板上に画素以外を覆う分離膜を設ける事を特徴とする。本構成により、多色の高精細を容易に達成できる。

【0010】課題を解決するための手段3. 前記課題を解決するための手段1または2において、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体を塗布法により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする。本構成により、発光層と相溶しない、適切なイオン化ポテンシャルを持つ正孔注入層または正孔輸送層を容易に形成できる。

【0011】課題を解決するための手段4. 前記課題を解決するための手段1または2において、画素部分の陽極上に、少なくともポリチオフェン誘導体とシランカップリング剤を含有する液体をインクジェット方式により成膜し、熱硬化させて前記正孔注入層または正孔輸送層を形成することを特徴とする。本構成により、画素部分にのみ、発光層と相溶しない、適切なイオン化ポテンシャルを持つ正孔注入層または正孔輸送層を、膜厚を正確に制御して容易に形成できる。

【0012】課題を解決するための手段5. 前記課題を解決するための手段1から4において、少なくともポリパラフェニレンおよびその誘導体の前駆体を含有する液体を、インクジェット方式により成膜し、加熱して共役化させ前記赤色、緑色の発光層を形成することを特徴とする。本構成により、正孔注入層または正孔輸送層およ

び、青色発光層と相溶しない、効率の良く色純度の高い赤色、緑色の発光層を容易に形成できる。

【0013】課題を解決するための手段6. 前記課題を解決するための手段1から5において、青色発光層を、少なくともポリフルオレン誘導体を溶解させた液体を塗布し、乾燥させて形成することを特徴とする。本構成により、正孔注入層または正孔輸送層および、赤色または緑色発光層と相溶しない、効率の良く色純度の高い青色の発光層を容易に形成できる。

【0014】課題を解決するための手段7. 前記課題を解決するための手段1から6において、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする。本構成により、容易に正孔注入層または正孔輸送層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。正孔注入層または正孔輸送層と発光層の界面のエネルギーレベルのマッチングを取ることができ、発光効率の向上、および駆動電圧の低減を実現できる。

【0015】課題を解決するための手段8. 前記課題を解決するための手段1から6において、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成し、赤色、緑色の発光層を形成した後に、フロロカーボンガスのプラズマを照射し、その後発光層を形成することを特徴とする。本構成により、容易に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0016】課題を解決するための手段9. 前記課題を解決するための手段7または8において、フロロカーボンガスがCF₄であることを特徴とする。本構成により、より効率的に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0017】課題を解決するための手段10. 前記課題を解決するための手段7または8において、フロロカーボンガスのプラズマを照射する前に酸素プラズマを照射することを特徴とする。本構成により、より効率的に正孔注入層または正孔輸送層および赤色、緑色の発光層上にフッ素化物層を形成する事が出来る。

【0018】課題を解決するための手段11. 本発明の有機EL表示装置は、手段1から10いずれかにの製造方法で作成した有機EL素子を有することを特徴とする。本構成により、効率が高く色純度の高い、高精細の有機EL表示装置を提供出来る。

【0019】課題を解決するための手段12. 前記課題を解決するための手段11において、透明基板上に各画素を駆動するためのTFT素子が形成されていることを特徴とする。本構成により、大画面化が可能で、効率が高く色純度の高い、高精細の有機EL表示装置を提供出来る。

【0020】課題を解決するための手段13. 前記課題

を解決するための手段11において、陰極上に保護膜が形成されていることを特徴とする。本構成により、信頼性の高い有機EL表示装置を提供出来る。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL素子の製造方法、および有機EL素子を添付図面に示す好適実施例に基づいて詳細に説明する。

【0022】（実施例1）図1は本発明の有機EL素子の製造方法の第1実施例を示す。同図は3色のフルカラー有機EL素子の製造方法を示すものである。図に示すように、透明基板104上に画素電極101、102、103を形成する工程と、該各画素電極上に有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成する工程と、有機化合物からなる赤色発光層106、緑色発光層107をパターン形成する工程と、有機化合物からなる青色発光層108を形成する工程と、陰極113を形成する工程とを有する有機EL素子の製造方法であって、赤色と緑色の発光層の形成をインクジェット方式により行うことを特徴とする。

【0023】透明基板104は、支持体であると同時に光を取り出す面として機能する。したがって、透明基板104は、光の透過特性や熱的安定性等を考慮して選択される。透明基板材料としては、例えばガラス基板、透明プラスチック等が挙げられるが、耐熱性に優れることからガラス基板が好ましい。

【0024】まず、透明基板104上に、画素電極101、102、103を形成する。形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ、真空蒸着法、スパッタリング法、パイロゾル法等が挙げられるが、フォトリソグラフィによることが好ましい。画素電極としては透明画素電極が好ましく、透明画素電極を構成する材料としては、酸化スズ膜、ITO膜、酸化インジウムと酸化亜鉛との複合酸化物膜等が挙げられる。

【0025】次に、隔壁（バンク）105を形成し、上記の各透明画素電極間を埋める。これにより、コントラストの向上、発光材料の混色の防止、画素と画素との間からの光洩れ等を防止することができる。

【0026】隔壁105を構成する材料としては、EL材料の溶媒に対し耐久性を有するものであれば特に限定されず、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、感光性ポリイミド等の有機材料、液状ガラス等の無機材料等が挙げられる。また、隔壁105は、上記材料にカーボンブラック等を混入してブラックレジストとしてもよい。この隔壁105の形成方法としては、例えばフォトリソグラフィ等が挙げられる。

【0027】さらに該各画素電極上に、有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成する。まず、パターンニングした透明な陽極付き透明基板1上に、酸素プラズマまたはUV照射処理した後に、正孔注入層または正孔輸送層となりうる物質を製膜した。正孔注入

層または正孔輸送層として、ポリチオフェン誘導体を含有する例を示した。ポリチオフェン誘導体として、バイエル社から発売されているバイترونPを用い、必要に応じてPSS（ポリスチレンスルホン酸）を添加した。架橋させるシランカップリング剤としては、γグリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを用いた。溶媒としてメタノールとエトキシエタノールを適当量加え、これを透明電極を形成したガラス基板上にスピコートした。さらに200℃真空状態で1時間過熱した。硬化した正孔注入層または正孔輸送層は、一般的な溶媒に不溶となった。膜厚は200nmであった。

【0028】さらに、各画素電極上に、所定のパターンで有機発光層を形成する。有機発光層は3色設けることが好ましく、このうち、赤色と緑色をインクジェット方式により形成することが好ましい。

【0029】図1の実施例では、画素電極101、102の上に、硬化した正孔注入層または正孔輸送層120を介して、各々インクジェット方式により赤色発光層106および緑色発光層107を形成した後、さらに200℃真空状態で1時間過熱した。膜厚は100nmであった。

【0030】ここで、インクジェット方式とは、発光材料を溶媒に溶解または分散させ吐出液としてインクジェットプリント装置109のヘッド110から吐出し、赤色、緑色、青色のような3原色またはその中間色のうち少なくとも1色の画素を形成することをいう。

【0031】かかるインクジェット方式によれば、微細なパターンニングを簡便にかつ短時間で行うことができる。また、吐出量の増減による膜厚の調整、またはインクの濃度調整による発色バランス、輝度等の発光能を容易かつ自由に制御することができる。

【0032】なお、有機発光材料が後述する共役高分子前駆体である場合には、インクジェット方式により各発光材料を吐出してパターンニングした後、加熱または光照射等によって前駆体成分を共役化（成膜）し、一般的な溶剤に不溶な発光層を形成できる。

【0033】発光層は有機化合物からなるものが好ましく、高分子有機化合物からなるものがより好ましい。有機化合物からなる発光層を設けることにより、低電圧で高輝度の面発光を可能にすることができる。また、発光材料の幅広い選択によりEL発光素子の合理的設計が可能となる。

【0034】特に高分子有機化合物は成膜性に優れ、また高分子有機化合物からなる発光層の耐久性は極めて良好である。また、可視領域の禁止帯幅と比較的高い導電性を有しており、なかでも共役系高分子はこのような傾向が顕著である。有機発光層材料としては、高分子有機化合物そのもの、または加熱等により共役化（成膜）する共役高分子有機化合物の前駆体等が用いられる。

【0035】共役化（成膜）する前の前駆体を発光材料

として用いる場合には、インクジェットの出液として表面張力や粘度等の調整が容易であり、精密なパターンニングが可能で、発光層の発光特性や膜性状を容易に制御することができる。

【0036】発光層を形成し得る有機化合物としては、例えばPPV（ポリ（パラフェニレンビニレン））またはその誘導体、PTV（ポリ（2,5-チエニレンビニレン））等のポリアルキルチオフェン、PFV（ポリ（2,5-フリレンビニレン））、ポリパラフェニレン、ポリアルキルフルオレン等のポリアリレンビニレン、ヒラゾリンダイマー、キノリジンカルボン酸、ベンゾピリリウムパークロレート、ベンゾピラノキノリジン、ルブレン、フェナントロリンユウロピウム錯体等が挙げられ、これらを1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0037】これらのなかでも共役高分子有機化合物であるPPVまたはその誘導体が好ましい。PPVまたはその誘導体の共役化（成膜）前の前駆体は、水あるいは極性有機溶媒に可溶であり、インクジェット方式によるパターン形成に適している。また、高分子であるため光学的にも高品質で耐久性に優れた薄膜を得ることができる。さらに、PPVまたはその誘導体は強い蛍光を持ち、二重結合の π 電子がポリマー鎖上で非極在化している導電性高分子でもあるためPPVの薄膜は正孔注入輸送層としても機能し、高性能の有機EL素子を得ることができる。

【0038】さらに、高分子有機発光層材料を用いる場合の有機EL素子用組成物は、少なくとも1種の蛍光色素を含むことも可能である。これにより、発光層の発光特性を変化させることができ、例えば、発光層の発光効率の向上、または光吸収極大波長（発光色）を変える手段として有効である。

【0039】すなわち、蛍光色素は単に発光層材料としてではなく、発光機能そのものを担う色素材料として利用することができる。例えば、PPV等のような共役系高分子有機化合物分子上のキャリア再結合で生成したエキシトンのエネルギーをほとんど蛍光色素分子上に移すことができる。この場合、発光は蛍光量子効率が高い蛍光色素分子からのみ起こるため、EL素子の電流量子効率も増加する。したがって、有機EL素子用組成物中に蛍光色素を加えることにより、同時に発光層の発光スペクトルも蛍光分子のものとなるので、発光色を変えるための手段としても有効となる。

【0040】なお、ここでいう電流量子効率とは、発光機能に基づいて発光性能を考察するための尺度であって、下記式により定義される。

【0041】 $\eta_E = \text{放出されるフォトンエネルギー} / \text{入力電気エネルギー}$
そして、蛍光色素のドーピングによる光吸収極大波長の変換によって、色純度の高い赤色、緑色を発光させることが

でき、その結果フルカラー表示装置を得ることが可能となる。さらに蛍光色素をドーピングすることにより、EL素子の発光効率を大幅に向上させることができる。

【0042】赤色発光層に用いられる蛍光色素としては、レーザー色素のDCMあるいはローダミンまたはローダミン誘導体、ペリレン等を用いることができる。これらの蛍光色素は、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく、均一で安定した発光層の形成が容易である。ローダミン誘導体蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミンBベース、ローダミン6G、ローダミン101過塩素酸塩等が挙げられ、これらを2種以上混合したものであってもよい。

【0043】また、緑色発光層に用いられる蛍光色素としては、キナクリドン、ルブレン、DCJTおよびそれらの誘導体が挙げられる。これらの蛍光色素は上記赤色蛍光色素と同様、低分子であるため溶媒に可溶であり、またPPV等と相溶性がよく発光層の形成が容易である。

【0044】次いで、図1に示すように青色発光層108を赤色発光層106、緑色発光層107および画素電極103の上に形成する。これにより、赤、緑、青の3原色を形成するのみならず、赤色発光層106および緑色発光層107と隔壁105との段差を埋めて平坦化することができる。これにより、上下電極間のショートを実際に防ぐことができる。青色発光層の膜厚を調整することで、青色発光層は赤色発光層および緑色発光層との積層構造において、電子注入輸送層として作用し、青色には発光しない。

【0045】かかる青色発光層108の形成方法としては特に限定されず、湿式法として一般的なスピンコート法またはインクジェット法でも形成可能である。本実施例では青色発光層108として、ポリジオクチルフルオレンのキシレン溶液をスピンコートして、80℃で1時間乾燥し100nmの膜厚とした。

【0046】青色発光層としては他にポリフルオレン誘導体であるポリジヘキシルフルオレンや、その他の重合基との共重合体が挙げられ、青色蛍光色素や電子注入輸送機能を持つ有機化合物を添加してもよい。

【0047】電子注入輸送層を形成し得る有機化合物としては、PBD、OXD-8等のオキサジアゾール誘導体、DSA、アルミキノリノール錯体、Be b q、トリアゾール誘導体、アゾメチン錯体、ホルフィン錯体、ベンゾオイキジアゾール錯体等が挙げられる。

【0048】本実施例のように、有機発光層のうち2色をインクジェット方式により形成し、他の1色を従来の塗布方法により形成することにより、インクジェット方式にあまり適さない発色材料であっても、インクジェット方式に用いられる他の有機発光材料と組合せることによりフルカラー有機EL素子を形成することができるため、設計の幅が広がる。インクジェット方式以外の従来

の塗布方法としては、印刷法、転写法、ディッピング法、スピコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等が挙げられる。

【0049】最後に、陰極（対向電極）113を形成し、本発明の有機EL素子が作製される。陰極113としては金属薄膜電極が好ましく、陰極を構成する金属としては、例えばMg、Ag、Al、Li等が挙げられる。また、これらの他に仕事関数の小さい材料を用いることができ、例えばアルカリ金属や、Ca等のアルカリ土類金属およびこれらを含む合金を用いることができる。また金属のフッ素化物も適応できる。このような陰極113は蒸着法およびスパッタ法等により設けることができる。

【0050】さらに、図4に示すように陰極113の上に保護膜401が形成されていてもよい。保護膜401を形成することにより、陰極113および各発光層106、107、108の劣化、損傷および剥離等を防止することができる。

【0051】このような保護膜401の構成材料としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、液状ガラス等が挙げられる。また、保護膜401の形成方法としては、例えばスピコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、キャピラリー法等が挙げられる。

【0052】本発明の有機EL素子の製造方法において使用されるインクジェット用ヘッドの構造を第6図および第7図に示す。当該インクジェット用ヘッド10は、例えばステンレス製のノズルプレート11と振動板13とを備え、両者は仕切部材（リザーバプレート）15を介して接合されている。

【0053】ノズルプレート11と振動板13との間には、仕切部材15によって複数のインク室19と液溜り21とが形成されている。インク室19および液溜り21の内部は本発明の組成物で満たされており、インク室19と液溜り21とは供給口23を介して連通している。さらに、ノズルプレート11には、インク室19から組成物をジェット状に噴射するためのノズル孔25が設けられている。一方、インクジェット用ヘッド10には、液溜り21に組成物を供給するためのインク導入孔27が形成されている。また、振動板13のインク室19に対向する面と反対側の面上には、前記空間19の位置に対応させて圧電素子29が接合されている。

【0054】この圧電素子29は1対の電極31の間に位置し、通電すると圧電素子29が外側に突出するように撓曲し、同時に圧電素子29が接合している振動板13も一体となって外側に撓曲する。これによってインク室19の容積が増大する。したがって、インク室19内に増大した容積分に相当する組成物が液溜り21から供給口23を介して流入する。

【0055】次に、圧電素子29への通電を解除する

と、該圧電素子29と振動板13はともに元の形状に戻る。これにより空間19も元の容積に戻るためインク室19内部の組成物の圧力が上昇し、ノズル孔25から基板に向けて組成物が噴出する。

【0056】なお、ノズル孔25の周辺部には、組成物の飛行曲がり・孔詰まりを防止するために撓インク層26が設けられている。すなわち、ノズル孔25の周辺部は、第7図に示すように例えばNi-テトラフルオロエチレン共析メッキ層からなる撓インク層26が設けられている。

【0057】このようなヘッドを用いて、例えば赤色、緑色に対応する組成物を所定のパターンで吐出することにより各有機発光層を設け、画素を形成することができる。

【0058】本発明の有機EL素子の製造方法において、インクジェット方式に用いられる有機発光材料組成物は、以下のような特性を有するものを用いることができる。

【0059】前記組成物は、インクジェット用ヘッドに設けられた該組成物を吐出するノズルのノズル面33を構成する材料に対する接触角が30度～170度であることが好ましく、35度～65度がより好ましい。組成物がこの範囲の接触角を有することにより組成物の飛行曲がりを抑制することができ、精密なバナーニングが可能となる。

【0060】すなわち、この接触角が30度未満である場合、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、組成物を吐出する際、組成物がノズル孔の周囲に非対称に付着することがある。この場合、ノズル孔に付着した組成物と吐出しようとする付着物との相互間に引力が働くため、組成物は不均一な力により吐出されることになり目標位置に到達できない所謂飛行曲がりが生じ、また飛行曲がり頻度も高くなる。また、170度を超えると、組成物とノズル孔との相互作用が極小となり、ノズル先端でのメニスカスの形状が安定しないため組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0061】ここで飛行曲がりとは、組成物を前記ノズルから吐出させたとき、ドットの着弾した位置が、目標位置に対し50μm以上のずれを生じることをいう。また、飛行曲がり頻度とは、周波数7200Hzで連続吐出したとき上記の飛行曲がりが生じるまでの時間をいう。飛行曲がりは、主にノズル孔の濡れ性が不均一である場合や組成物の固型成分の付着による目詰り等によって発生し、ヘッドをクリーニングすることにより解消することができる。この飛行曲がり頻度が高いほど頻繁なヘッドクリーニングが必要となり、インクジェット方式によるEL素子の製造効率を低下させる組成物であるといえる。実用レベルでは飛行曲がり頻度は1000秒以上であることが必要である。このような飛行曲がりが防

止されることにより、高精細なパターンニングも可能であり、しかも精度よく行うことができる。

【0062】また、前記組成物の粘度は1cp～20cpであることが好ましく、2cp～4cpであることがより好ましい。組成物の粘度が1cp未満である場合、前記前駆体および蛍光色素の材料中の含有量が過小となり、形成された発光層が十分な発色能を発揮し得なくなる。一方、20cpを超える場合、ノズル孔から組成物を円滑に吐出させることができず、ノズル孔径を大きくする等の装置の仕様を変更しない限りパターンニングが困難となる。さらに、粘度が大きい場合、組成物中の固型分が析出し易く、ノズル孔の目詰りの発生頻度が高くなる。

【0063】また、前記組成物は表面張力が20dyne/cm～70dyne/cmであることが好ましく、25dyne/cm～40dyne/cmがより好ましい。この範囲の表面張力にすることにより、上述した接触角の場合と同様、飛行曲がりを抑制し、飛行曲がり頻度を低く抑えることができる。表面張力が20dyne/cm未満であると、組成物のノズル面の構成材料に対する濡れ性が増大するため、上記接触角の場合と同様飛行曲がりが生じ、飛行曲がり頻度が高くなる。また、70dyne/cmを超えるとノズル先端でのメニスカス形状が安定しないため、組成物の吐出量、吐出タイミングの制御が困難になる。

【0064】また、本発明の有機EL素子の製造方法に適する有機発色材料組成物は、上述した接触角、粘度および表面張力について少なくとも1つについて数値範囲を満足するものであればよく、2以上の任意の組合せの特性について条件を満足するもの、さらにはすべての特性について満足するものがさらに好ましい。

【0065】(実施例2)図2は、本発明の有機EL素子の製造方法の第2実施例を示す図である。

【0066】本実施例では、第1実施例と同様に透明基材104上に画素電極101、102、103、および隔壁105を設けた後、インクジェット方式により有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。200℃窒素雰囲気中で2時間加熱した後の膜厚は50nmであった。

【0067】正孔注入層または正孔輸送層を構成する材料、および液組成は実施例1と同じであるが、インクジェット方式で形成する点で上記第1実施例と相異なる。このように正孔注入輸送層または正孔輸送層を形成することにより、高精細なパターンであっても、確実に膜厚の制御性良く、有機薄膜を形成できる。

【0068】さらに、上記実施例1と同様にインクジェット方式により赤色発光層106、緑色発光層107を設け、その上に青色発光層108を積層した。陰極113を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができた。赤色発光層106、緑色発光層107、青色発光層108、陰極113の構成材料、および形成方法は実施例1と同様である。

【0069】(実施例3)本実施例では、陽極上に正孔注入層または正孔輸送層を形成した後に、酸素プラズマを照射し、更にフロロカーボンガスのプラズマを照射した例を示す。プラズマ発生装置としては、真空中でプラズマを発生する装置でも、大気圧中でプラズマを発生する装置でも同様に用いる事が出来る。

【0070】まず、画素間にポリイミドから成る有機膜を形成し、次に画素部のITO電極極上にインクジェット法にてバイエル社製バイトロンPを吐出し成膜し200℃にて1時間焼成した。次にこの上に酸素プラズマおよびCF4プラズマ処理を施して、次にこれら画素の内、緑色画素となる画素上に、PPV前駆体をDMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。次に赤色画素となる画素上に、ローダミン1を混合したPPV前駆体を、DMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。150℃で加熱硬化させた後、全面にポリジオクチルフルオレンのキシレン溶液をインクジェット法にて吐出乾燥した。

【0071】その上にCaを200nmの膜厚で真空加熱蒸着により積層し、さらにAlを800nmの膜厚でスパッタ法により積層して陰極とした。最後に陰極から電線を引きだし、さらに陰極上にエポキシ樹脂からなる保護膜により封止を施し、有機EL素子を完成した。

【0072】通常ITOの仕事関数は4.8eV程度であり、正孔注入層または正孔輸送層は4.8～5.4eV程度である。この上にフッ素化物層を形成する事でこの表面でのイオン化ポテンシャルを5.7eV程度まで高められた。このため発光材料とほぼ同等のイオン化ポテンシャルとなり、発光層と正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくなり、正孔注入がスムーズに行われた。その結果エネルギー効率の高い有機EL素子を提供できた。

【0073】(実施例4)まず、画素間にポリイミドから成る有機膜を形成し、次に画素部のITO電極極上にスピンコート法にてバイエル社製バイトロンPを吐出し成膜し200℃にて1時間焼成した。次に、緑色画素となる画素上に、PPV前駆体をDMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。次に赤色画素となる画素上に、ローダミン1を混合したPPV前駆体を、DMIを主成分とする溶媒に溶解させてインクとし、インクジェット法にて吐出しパターン形成した。

【0074】窒素中200℃で2時間加熱し、共役化させた後、この上にCF4プラズマ処理を施した。次に、全面にポリジオクチルフルオレンのキシレン溶液をスピンコート法にて塗布し、乾燥させた。その上にフッ化リチウムを20nmの膜厚で真空加熱蒸着により積層し、さらにAlを800nmの膜厚で真空加熱蒸着法により積層して陰極とした。最後に陰極から電線を引きだし、

さらに陰極上にエポキシ樹脂からなる保護膜により封止を施し、有機EL素子を完成した。

【0075】通常ITOの仕事関数は4.8 eV程度であり、正孔注入層または正孔輸送層は4.8~5.4 eV程度である。エネルギーギャップが一番大きい発光層は青色発光材料である。正孔注入層または正孔輸送層上にフッ素化物層を形成する事でこの表面でのイオン化ポテンシャルを5.7 eV程度まで高められた。このため青色発光材料とほぼ同等のイオン化ポテンシャルとなり、青色発光層と正孔輸送層とのエネルギーギャップが小さくなり、正孔注入がスムーズに行われた。

【0076】また、インクジェット法を用いてパターン形成する際、表面がフッ素化されていると、インクによる成膜が均質にできない状況が発生する場合がある。本実施例においては、緑色画素と赤色画素が大変制御性よく、パターン形成できた。また、青色発光材料はスピコートで形成したため、全面均質に成膜できた。

【0077】その結果、製造歩留まりが高く、エネルギー効率の高い有機EL素子を提供できた。

【0078】(実施例5) 図3は、本発明の有機EL素子の製造方法の第5実施例を示す図である。

【0079】本実施例では、第1実施例と同様に透明基材104上に画素電極101、102、103、をパターン形成した後、隔壁を設けずに、スピコート法を用いて有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。200℃窒素雰囲気中で2時間加熱した後の膜厚は100 nmであった。

【0080】正孔注入層または正孔輸送層を構成する材料、および液組成は実施例1と同じであるが、形成方法はこれに限定されず、例えばインクジェット方式、ディッピング法、スピコート法、キャスト法、キャピラリー法、ロールコート法、バーコート法等であってもよい。

【0081】さらに、上記実施例1と同様にインクジェット方式により赤色発光層106、緑色発光層107を設け、その上に青色発光層108を積層した。陰極113を形成することにより本発明の有機EL素子を得ることができた。赤色発光層106、緑色発光層107、青色発光層108、陰極113の構成材料、および形成方法は実施例1と同様である。

【0082】本実施例は、画素以外を覆う分離層を設けない点で上記第1実施例と相異なる。分離層を設けないため、製造効率が格段に向上する。精細度を余り必要としないディスプレイであれば、この方法で十分製造可能であり、低コスト化や大面積化に優れている。

【0083】(実施例6) 図5は、本発明の有機EL表示装置の実施例を示す図である。

【0084】本実施例では、ガラス基板104上にA1製のバスライン(ゲート線)501をフォトリソパターニングにより設け、その上に図示しない薄膜トランジ

スタを形成し、101(赤)、102(緑)、103

(青)のITO透明画素電極を形成した。隔壁105を設けた後、スピコート法により有機化合物からなる正孔注入層または正孔輸送層120を形成した。発光層106(赤)、107(緑)をインクジェット方式により形成し、青色発光層108をスピコート法により形成した。次に、陰極113を真空蒸着法により設け、前述の第1実施例と同様の有機EL素子を製造した。

【0085】さらに、保護基材502をガラス基板104に周辺シール503を介して固定するように貼り合わせた。次に、これをアルゴンガス等のような不活性ガス雰囲気中で、封孔504から不活性ガス506を導入し、最後に封孔504を封孔材505でシールする。不活性ガス506を封入しシールすることにより、水分等の外部からの汚染や環境変化から有機EL素子を防護することができ、有機EL表示装置の発光特性を維持することができる。封孔材505は、不活性ガス506を透過しない材料で構成されていることが好ましい。

【0086】陰極113を形成する際、ゲート線501とのコンタクトが取れるよう配置した。ゲート線501は、表示画素の選択のために該表示画素毎に設けられたTFTのオン・オフを行単位で制御する役割を果たす。書き込み時には、1つの行のゲート線501の電位を選択レベルにし、この行のTFTを導通状態にする。このとき、各列のソース電極配線(図示せず)から対応する画素の映像信号電圧を供給すれば、映像信号電圧はTFTを通して画素電極に到達し、信号電圧レベルにまで画素に溜まった電荷を充電または放電することができる。

【0087】陰極をパターン形成する必要が無いため、高精細化が可能であった。また、各画素は5 V以下の低電圧でも100 Cd/m²以上の輝度が得られた。デューティー駆動ではないため、画素数や画面サイズに拘束されず、対角10インチ以上の大画面の有機EL表示装置でも、低消費電力で駆動可能である。

【0088】本発明のアクティブマトリクス型有機EL表示装置の上記実施例では、スイッチング素子として薄膜トランジスタが用いられているが、これに限定されるものではなく、他の種類のスイッチング素子、二端子素子、例えばMIM等のスイッチング素子を用いることも可能である。さらにパッシブ駆動、スタティック駆動(静止画、セグメント表示)も可能である。

【0089】また、1画素につきスイッチング素子は1つに限られず、1画素に複数のスイッチング素子を備えるものであってもよい。図8に、1画素にスイッチング素子を複数個有する有機EL表示装置の一例を示す。ここで、スイッチング薄膜トランジスタ142は、走査電極131の電位に応じて信号電極132の電位をカレント薄膜トランジスタ143に伝達し、カレント薄膜トランジスタ143は、共通電極133と画素電極141との導通を制御する役割を果たしている。

【0090】次に、本発明の有機EL素子を用いたパッシブマトリクス（単純マトリクス）型有機EL表示装置の一例を図に基づいて説明する。

【0091】図9は、本発明の有機EL表示装置の概略部分拡大断面図である。図に示すように、本実施例の有機EL表示装置は、有機EL素子を製造する際に、短冊状に形成された走査電極53と信号電極54とが、有機EL素子52を介して互いに直交するよう配置されている。

【0092】このようなパッシブマトリクス型の駆動は、パルスの走査電極53を順番に選択し、その走査電極53を選択する際、各画素に対応する信号電極54を選んで電圧を印加することにより行われる。そのような選択はコントローラ55により制御される。

【0093】なお、パッシブ駆動型の場合には、カソード（陰極）がパターンニングされ、各ラインごとにセパレートしていることが必要である。陰極は、例えばマスク蒸着法、レーザーカッティング法によりパターン形成される。

【0094】図10に走査電極13および信号電極14に印加される電圧の駆動波形の一例を示す。図に示す駆動波形において、選択された画素には発光するのに十分な電圧 V_s を印加する。また、表示する階調に合わせたパルス幅の波形により、画素の表示濃度を制御する。一方、選択されない画素には発光閾値電圧以下の電圧 V_n を印加する。

【0095】図10において、 T_f は1操作時間を示している。ここではデューティ比 $1/100$ で駆動した場合について述べる。実施例2の有機EL素子からなる有機EL表示装置を前記条件で駆動したところ、全点灯の白色発光は、駆動電圧20Vで $100\text{Cd}/\text{m}^2$ 0.0であった。

【0096】

【発明の効果】以上本発明によれば、全ての有機層を塗布法特にインクジェット法を用いて形成でき、生産性が高く大画面化が可能な製造方法で、従来より効率の高い、色純度の高い、高精細な有機EL表示装置を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL表示装置の簡単な断面図である。

【図5】本発明の有機EL表示装置の簡単な断面図である。

【図6】本発明の有機EL素子の製造に用いられるイン

クジェット用プリンタヘッドの構成例を示す平面斜視図である。

【図7】本発明の有機EL素子の製造に用いられるインクジェット用プリンタヘッドのノズル部分の断面図である。

【図8】本発明の有機EL表示装置の一部を示す図である。

【図9】本発明の有機EL表示装置の概容を示す斜視図である。

【図10】本発明の有機EL表示装置の電極に印可される電圧の駆動波形の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 10…インクジェット用ヘッド
- 11…ノズルプレート
- 13…振動板
- 15…仕切部材
- 19…インク室
- 21…液溜り
- 23…供給口
- 25…ノズル孔
- 26…撓インク層
- 27…インク導入孔
- 29…圧電素子
- 31…電極
- 33…ノズル面
- 52…有機EL素子
- 53…走査電極
- 54…信号電極
- 55…コントローラ
- 101…画素電極（赤）
- 102…画素電極（緑）
- 103…画素電極（青）
- 104…透明基板
- 105…隔壁
- 106…発光層（赤）
- 107…発光層（緑）
- 108…発光層（青）
- 109…インクジェットプリント装置
- 110…インクジェットヘッド
- 113…陰極
- 131…走査電極
- 132…信号電極
- 133…共通電極
- 141…画素電極
- 142…スイッチングTFT
- 143…カレントTFT
- 120…正孔注入層または正孔輸送層
- 401…保護膜
- 501…バスライン
- 502…保護基材

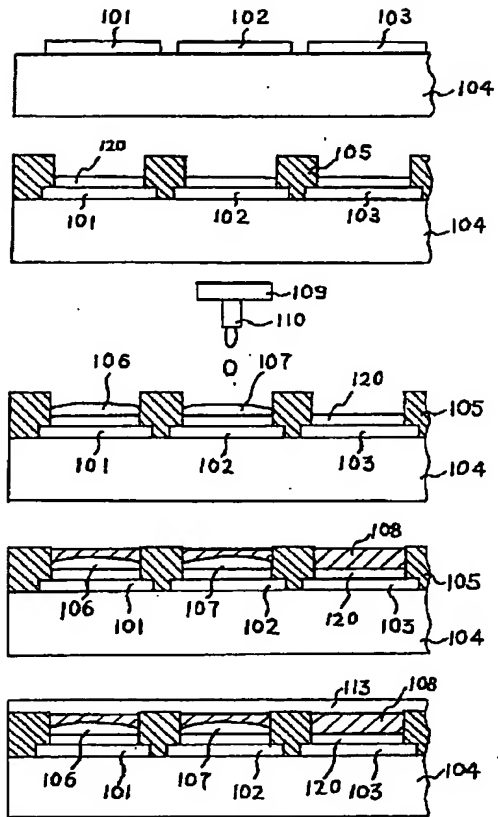
503...シール

504...封孔

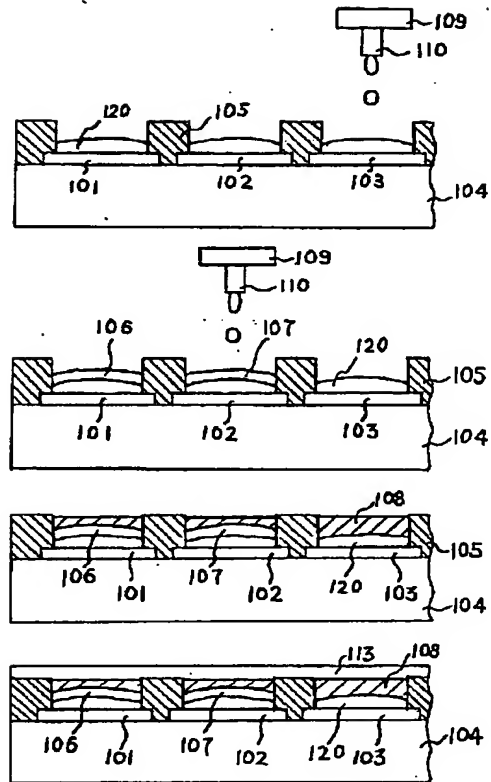
505...封孔材

506...不活性ガス

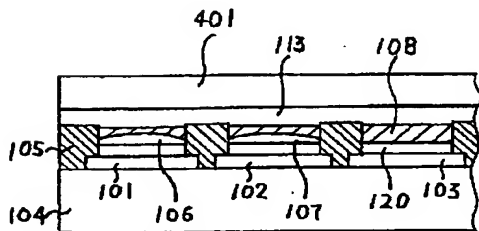
【図1】



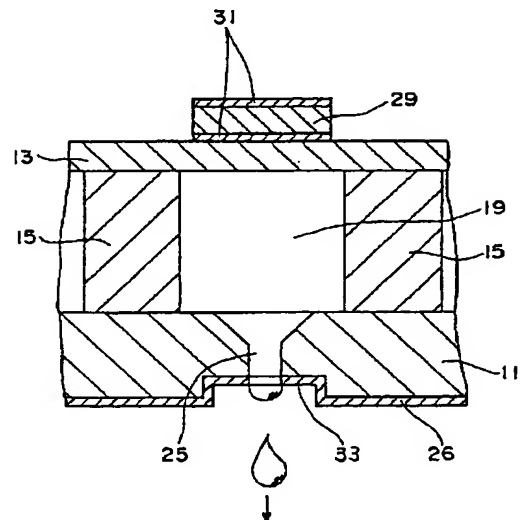
【図2】



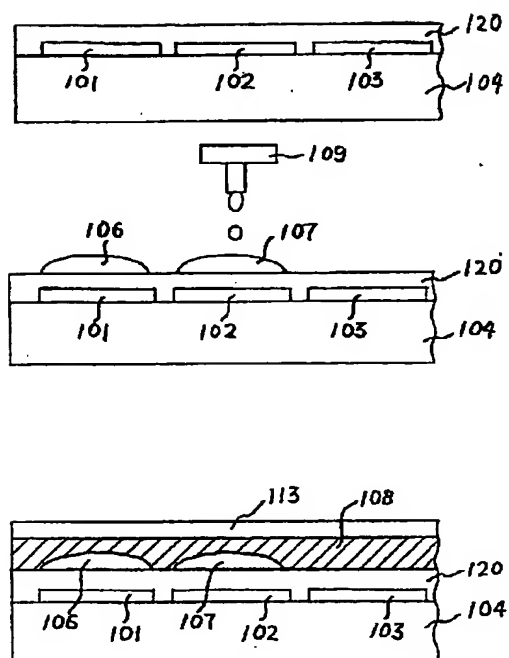
【図4】



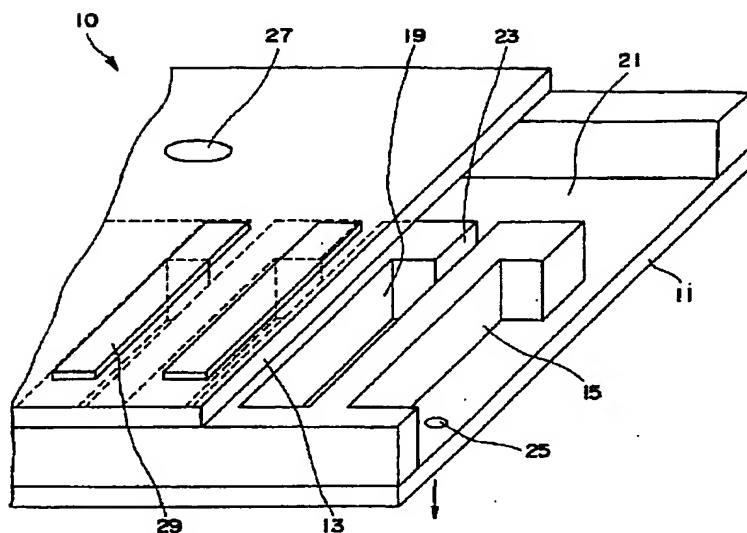
【図7】



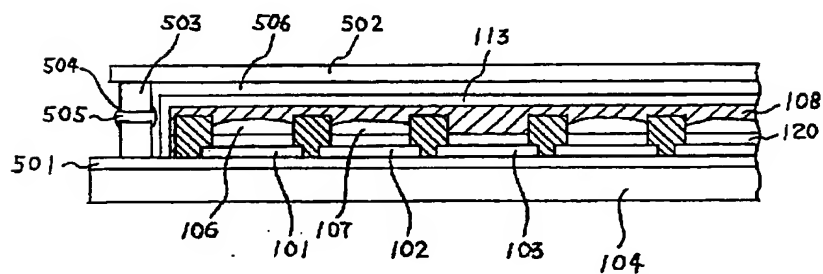
【図3】



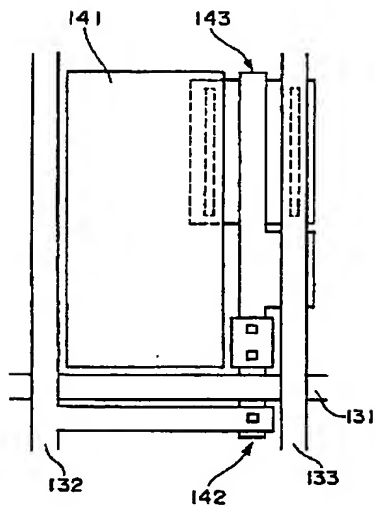
【図6】



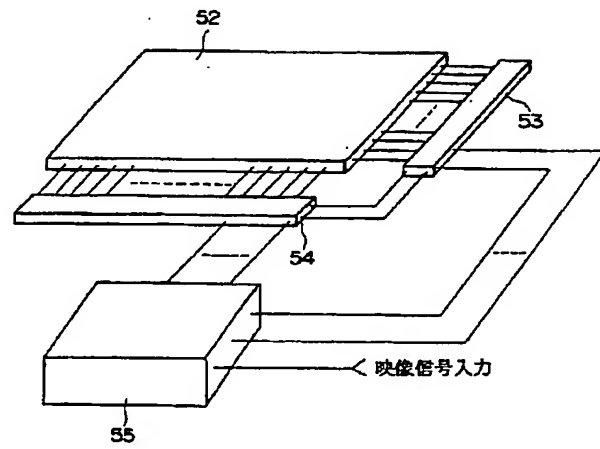
【図5】



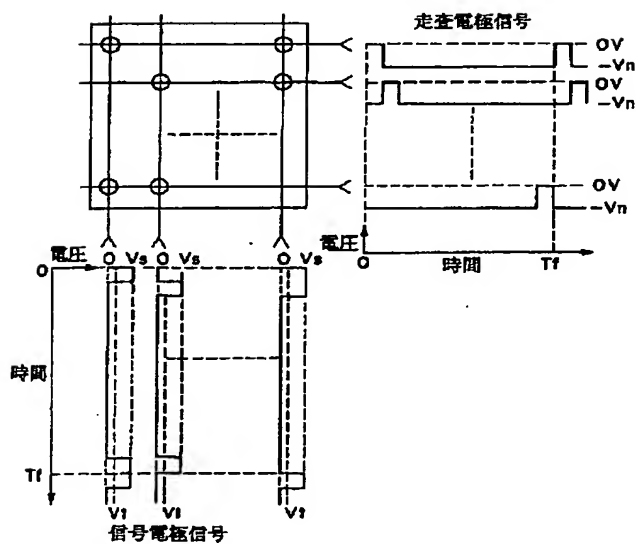
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 木口 浩史
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 小林 英和
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 CA01 CB01
DA01 DB03 EB00 FA01